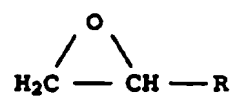


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C08F 8/00, C02F 1/56, D21C 9/18</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/42229</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 13. November 1997 (13.11.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02251 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. Mai 1997 (02.05.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 17 983.1      6. Mai 1996 (06.05.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> UTECHT, Jens [DE/DE]; St.-Leoner-Strasse 6a, D-68809 Neußheim (DE). NIESSNER, Manfred [DE/DE]; Gotenstrasse 25, D-67105 Schifferstadt (DE). MÖNCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnußweg 9, D-69469 Weinheim (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> POLYMERS CONTAINING $\beta$ -HYDROXY ALKYL VINYL AMINE UNITS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE		
<b>(54) Bezeichnung:</b> $\beta$ -HYDROXYALKYLVINYLAMIN-EINHEITEN ENTHALTENDE POLYMERISATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG		
<div style="text-align: center;">  <span style="float: right;">(IV)</span> </div>		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>Polymers containing <math>\beta</math>-hydroxy alkyl vinyl amine units obtainable by the reaction of polymers containing vinyl amine units with epoxides of formula (IV) in which R = C<sub>2</sub> to C<sub>28</sub> alkyl, C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> alkyl phenyl or C<sub>2</sub> to C<sub>18</sub> alkenyl, a process for producing the polymers and their use as retention, dewatering and flocculents and as fixers in paper production, a protective colloid in the production of alkyl diketene dispersions or alkenyl succinic acid anhydride dispersions, as emulsifiers in the production of aqueous filler sludges and as corrosion inhibitors.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p><math>\beta</math>-Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate, die erhältlich sind durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden der Formel (IV), in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet, Verfahren zur Herstellung der Polymerisate und Verwendung der Polymerisate als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Schutzkolloid zur Herstellung von Alkyldiketendispersionen oder von Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Dispersionen, als Emulgator zur Herstellung von wäßrigen Füllstoffanschlammungen und als Korrosionsinhibitor.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

$\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden erhältlich sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Schutzkolloid zur Herstellung von Alkyldiketendispersionen, als Emulgator zur Herstellung von wäßrigen Füllstoffanschlammungen und als Korrosionsinhibitor.

15 Aus der US-A-4 217 214 ist die Herstellung von Polyvinylaminhydrochlorid und seine Verwendung als Flockungsmittel für in Wasser suspendierte Teilchen sowie zur Behandlung von Abwässern und Schlämmen bekannt.

20 Aus der EP-A-071 050 sind partiell hydrolysierte Polymerisate von N-Vinylformamid bekannt. Sie enthalten 90 bis 10 Mol-% Vinylamin- und 10 bis 90 Mol-% N-Vinylformamideinheiten. Sie werden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylformamid und partielle Hydrolyse der Polymerisate in Gegenwart von Säuren oder Basen hergestellt. Die Polymeren werden als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier sowie zur Behandlung von Abwasser und Schlämmen verwendet.

30 Aus der EP-A-02 16 387 sind Mittel zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier bekannt. Es handelt sich dabei um Vinylamin-Einheiten enthaltende wasserlösliche Copolymerisate, die durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure und N-Vinylpyrrolidon und Abspalten der Formylgruppen aus den Copolymerisaten erhältlich sind. Vorzugsweise werden Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Vinylacetat, deren Monomereinheiten zu jeweils 30 bis 100 Mol-%  
40 hydrolysiert sind, bei der Papierherstellung verwendet.

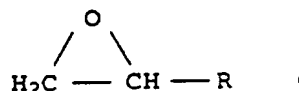
Auch die Herstellung modifizierter Polyvinylamine ist aus der Literatur bekannt. So wird beispielsweise die Wasserlöslichkeit von Polyvinylaminen durch Aufpfropfen von Ethylenoxid oder  
45 Propylenoxid auf Polyvinylamin verbessert, vgl. Ikemura, Kobunshi Kagaku, 26 (288), 306 - 310 (1969).

Aus der US-A-5 324 787 sind modifizierte Polyvinylamine bekannt, die durch Umsetzung von wenigstens 0,1 Mol-% der Amineinheiten von Polyvinylamin mit einer Glycidyletherverbindung erhältlich sind. Bei der Umsetzung erhält man hydrophobierte Polyvinylamine, die als Retentionsmittel bei der Papierherstellung verwendet werden.

Die Umsetzung von Polyalkylenpolyaminen und Monoepoxiden oder Polyepoxiden zur Herstellung von wasserdispergierbaren Reaktivharzen, die Epoxidgruppen enthalten und in Beschichtungsmaterialien verwendet werden, ist aus der US-A-5 246 984 und der US-A-5 350 784 bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisaten, die erhältlich sind durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden der Formel

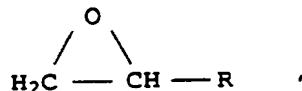


25

in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate, wobei man mindestens 0,1 Mol-% der NH-Gruppen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden der Formel

35



in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet, bei Temperaturen oberhalb von 70°C umgesetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 8 bis 13 durchgeführt.

Die oben beschriebenen  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate werden als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von

Papier, als Schutzkolloid zur Herstellung von Alkyldiketendisersionen oder von Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Dispersionen, als Emulgator zur Herstellung von wäßrigen Füllstoffanschlämmungen und als Korrosionsinhibitor verwendet.

5

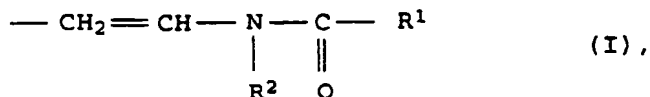
Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-4 217 214, EP-A-0 071 050 und EP-A-0 216 387. Diese Polymerisate sind dadurch erhältlich, daß man offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide allein oder zusammen mit anderen mono-

10 ethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert und anschließend aus den einpolymerisierten offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten die Formyl- bzw. Alkylcarbonylgruppe durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen unter Bildung von Vinylamineinheiten abspaltet.

15

Zur Herstellung der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel

20



25 aus, in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  in Formel I) N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Mono-

30 meren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Polymerisaten des N-Vinylformamids aus.

35

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere kommen alle mit den offenkettigen Vinylcarbonsäureamiden copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinyl-

40 formiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itakonsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und

45 Nitrile, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat. Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei

jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10 000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminomethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Sulfonsäure oder in quaternisierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage.

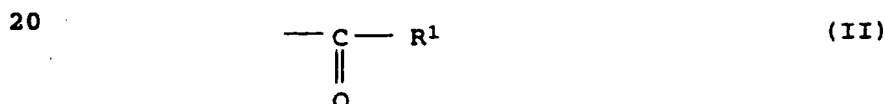
## 5

Die Copolymerisate umfassen auch Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

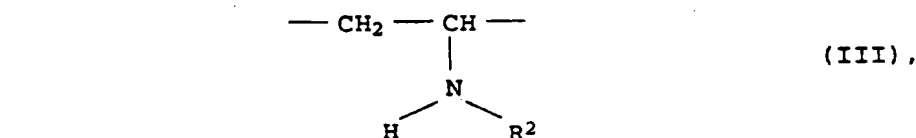
- 5 Um Vinylamineinheiten enthaltende Copolymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisate aus, die

- N-Vinylformamid und
- 10 Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril oder N-Vinylpyrrolidon einpolymerisierte enthalten.

- Die oben beschriebenen Polymerisate werden durch Einwirkung von
- 15 Säuren, Basen oder Enzymen in Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate umgewandelt. Hierbei werden aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung



- und unter Bildung von Einheiten der Formel
- 25



in der  $\text{R}^2$  die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate hergestellt.

- 35 Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

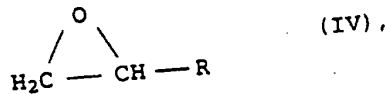
- 99 bis 1 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
- 1 bis 99 Mol-% andere, damit copolymerisierbare mono-
- 40 ethylenisch ungesättigte Monomere.

- Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 100 Mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der
- 45 Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 50 bis 90 Mol-%. Der Hydrolysegrad der Polymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die

Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamid-Einheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen.

- 10 Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden durch Umsetzung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden der Formel

15



- in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet, hergestellt.

- Die oben angegebenen Epoxide sind bekannt. Wenn der Substituent R in der für die Epoxide angegebenen Formel für eine Alkylgruppe steht, so kann es sich bei der Alkylgruppe um eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe handeln. Wenn der Substituent R für ein Alkenyl steht, umfaßt er sowohl geradkettige als auch verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise werden Epoxide der obenangegebenen Formel eingesetzt, die 12 bis 20 C-Atome enthalten.

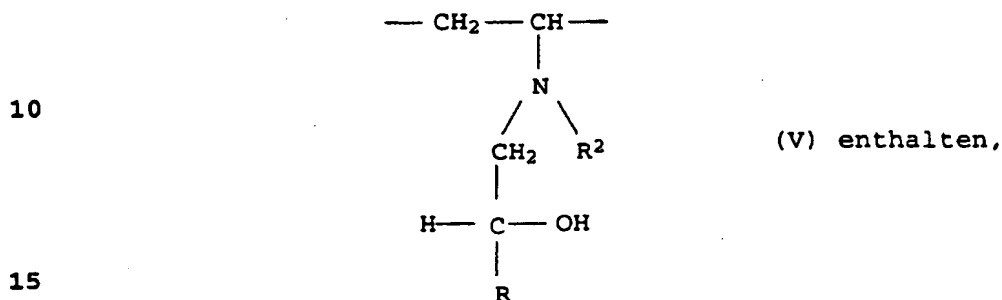
- 30 Die oben angegebenen Epoxide werden mit Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten bei Temperaturen oberhalb von 70°C umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Lösemittel durchgeführt. Als Lösemittel eignen sich beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid und Wasser.
- 35 Vorzugsweise wird die Reaktion in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Temperaturen bei der Umsetzung betragen beispielsweise 70 bis 180°C und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 75 bis 100°C. Die Umsetzung wird bevorzugt in wäßriger Lösung bei pH-Werten oberhalb von 7, z.B. in dem Bereich von 8 bis 13, insbesondere 9 bis 11, durchgeführt. Die Konzentration der Reaktionspartner in der wäßrigen Lösung oder in einem anderen in Betracht kommenden Lösemittel beträgt dabei 1 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Die Umsetzung ist in dem Temperaturbereich von 80 bis 95°C beispielsweise nach 30 bis 180 min beendet. Falls die Umsetzung in wäßri-



7

ger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 100°C vorgenommen wird, arbeitet man in druckdicht verschlossenen Apparaturen.

Als Reaktionsprodukte erhält man modifizierte Polyvinylamine, die 5  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten der Struktur



in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylphenyl  
oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl und

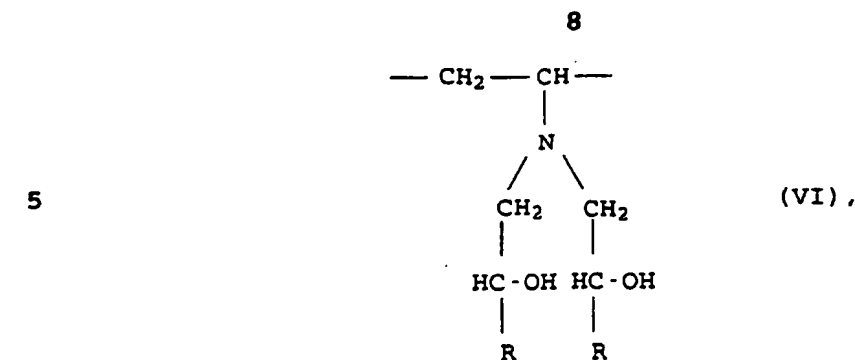
20

R<sup>2</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl

bedeuten. Mindestens 0,1 Mol-% der NH-Gruppen der Vinylamin-  
einheiten enthaltenden Polymerisate sind mit Epoxiden der For-  
25 mel IV umgesetzt, so daß die erfindungsgemäßen Polymerisate min-  
destens 0,1 Mol-% an Einheiten der Formel V enthalten. Üblicher-  
weise werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate  
mindestens 10 Mol-% der NH-Gruppen der Vinylamineinheiten ent-  
haltenden Polymerisate mit Epoxiden der Formel IV umgesetzt. Vor-  
30 zugsweise setzt man 50 bis 90 Mol-% der NH-Gruppen der Vinylamin-  
einheiten enthaltenden Polymerisate mit Epoxiden der Formel IV  
um. Von den Epoxiden der Formel IV werden diejenigen Epoxide  
bevorzugt, die 12 bis 20 C-Atome im Molekül enthalten.

35 Wenn man Polyvinylamine, die durch Hydrolyse von N-Vinylformamid-  
einheiten enthaltenden Polymerisaten hergestellt werden, bei der  
Umsetzung mit den Epoxiden der Formel IV einsetzt, erhält man  
Vinylamineinheiten, die eine primäre Aminogruppe aufweisen.  
Solche Verbindungen können bei der Umsetzung mit Epoxiden der  
40 Formel IV beide Wasserstoffatome der primären Aminogruppe substi-  
tuieren. Man erhält dann Polymerisate mit Einheiten der Formel

45



in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl und C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl.

15 Vorzugsweise steht R in den Formeln V und VI für C<sub>10</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl.

Die modifizierten Polyvinylamine enthalten Einheiten der Formel VI z.B. in Mengen bis etwa 50 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 25 Mol-%.

Wenn man partiell hydrolysierte N-Vinylcarbonsäureamide bei der Umsetzung mit den Epoxiden der Formel IV einsetzt, erhält man Polymerisate, die neben Einheiten der Struktur V und ggf. der Struktur VI Einheiten von nicht hydrolysierten Vinylcarbonsäureamiden enthalten. Wenn man Copolymerisate aus beispielsweise N-Vinylformamid und Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat einsetzt, erhält man je nach Hydrolysebedingungen Copolymerisate, die Vinylformiat-, Vinylacetat- und Vinylpropionat-Einheiten sowie die entsprechenden Hydrolyseprodukte dieser Einheiten, nämlich Vinylalkohol-Einheiten enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, die

- Amineinheiten und Einheiten der Formel V,
- 35 - Vinylamineinheiten, N-Vinylformamideinheiten und Einheiten der Formel V,
- Vinylamineinheiten, Vinylalkoholeinheiten und Einheiten der Formel V oder
- 40 - Vinylamineinheiten, Vinylpropionateinheiten und ggf. Vinylalkoholeinheiten und Einheiten der Formel V enthalten.

45 Der Gehalt an Einheiten der Formel V in den erfindungsgemäßen Polymerisaten beträgt mindestens 0,1 Mol-% und liegt üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 95 Mol-%. Die

erfindungsgemäßen Polymerisate haben Molmassen  $M_w$  (bestimmt nach der Methode der Lichtstreuung) von 500 bis 50 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 2 Millionen. Die K-Werte der erfindungsgemäßen Polymerisate betragen 10 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200. Die K-  
5 Werte werden nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt, vgl. Cellulose-Chemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74 (1932).

- 10 Die erfindungsgemäßen  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate werden als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Sie eignen sich insbesondere als Prozeßhilfsmittel bei der Entwässerung von störstoffhaltigen Papierstoffen. Sie können zur Herstel-  
15 lung aller bekannten Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfit- oder Sulfatzellstoff in gebleichtem oder in ungebleichtem Zustand, Holzschliff, Druckschliff, CTMP oder Altpapier. Reten-  
20 tions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel werden dabei üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich außerdem als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier. Eine gute Fixierwirkung ist vor allem dann wichtig, wenn die Papierstoffe größerer Mengen an Störstoffen enthalten, z.B. weisen altpapierhaltige Stoffe störende Mengen an Harzen, polymeren Bindern und anderen störenden Feststoffen auf. Fixiermittel werden üblicherweise in  
30 Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate eignen sich außerdem als Schutzkolloid zur  
35 Herstellung von Alkyldiketendispersionen oder von Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Dispersionen. Sie erlauben beispielsweise die Herstellung von wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen mit einem Alkyldiketengehalt von beispielsweise 15 bis 25 Gew.-%. Die Dispersionen haben eine relativ niedrige Viskosität und sind  
40 lagerstabil.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind außerdem als Emulgator zur Herstellung von wäßrigen Füllstoffanschlammungen geeignet, die beispielsweise bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Pa-  
45 pieren eingesetzt werden. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kreide, Titandioxid und Kaolin. Die Mengen an Emulgator zur Herstellung der Füllstoffanschlammungen beträgt

beispielsweise 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Anschlämmung. Ein weiteres Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäßen Polymerisate ist ihre Wirkung als Korrosionsinhibitor für Metalle.

5

## Beispiele

### Herstellung der $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamine

- 10 In einem mit Kühler, Thermometer und Zulaufvorrichtung versehenen Rührreaktor, der ein Fassungsvermögen von 1 Liter hat, werden eine wäßrige Lösung der in der Tabelle jeweils angegebenen Polymeren bei einem pH-Wert von 11 bis 13 vorgelegt und die in der Tabelle jeweils angegebenen Mengen an Epoxiden jeweils innerhalb
- 15 von 10 Minuten bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird dann auf 90°C erhitzt und 2 bis 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und das als Lösemittel verwendete Wasser im Vakuum entfernt. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte bezüglich des Gehalts an  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten
- 20 erfolgte durch Bestimmung der Amin- und OH-Zahl nach bekannten Methoden. Die Bestimmung des Umsetzungsgrades erfolgte zusätzlich durch Polyelektrolyttitration, vgl. D. Horn, Prog. Colloid & Polymer Sci. 65, 251 (1978). Als Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate wurden folgende Stoffe verwendet:
- 25

#### Polymer 1

- Polyvinylamin, das durch Polymerisieren von N-Vinylformamid und anschließende vollständige Hydrolyse der einpolymerisierten
- 30 Vinylformamideinheiten zu Vinylamineinheiten hergestellt wurde. Der K-Wert des Polyvinylamins betrug 30.

#### Polymer 2

- Polyvinylamin, das durch vollständige Hydrolyse von Polyvinylformamid hergestellt wurde und einen K-Wert von 86,6 hatte.
- 35

#### Polymer 3

- Polyvinylamin, das durch vollständige Hydrolyse von Polyvinylformamid hergestellt wurde und einen K-Wert von 146 hatte.
- 40

#### Polymer 4

- Teilweise hydrolysiertes Polyvinylformamid, das nach der Lehre der EP-A-0 71 050 hergestellt wurde. Der Hydrolysegrad des Polyvinylformamids betrug 50 Mol-%, der K-Wert 30.
- 45

## 11

## Polymer 5

Vollständig hydrolysiertes Polymerisat aus 70 % N-Vinylformamid und 30 % Vinylacetat. Das Polymerisat enthält 70 Mol-% Vinylamin- und 30 Mol-% Vinylalkoholeinheiten. Der K-Wert des Polymerisats 5 betrug 90.

## Polymerisat 6

Polymerisat aus 80 Mol-% Vinylamin- und 20 Mol-% Vinylpropionat-einheiten, das durch vollständige Hydrolyse der einpolymerisier-  
10 ten Vinylformamidgruppen eines Vinylformamid-Vinylpropionat-Poly-  
merisats hergestellt wurde. Der K-Wert des Polymerisats betrug  
60.

15

20

25

30

35

40

45

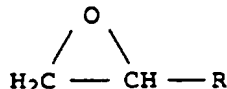
Tabelle

Bsp.	Polymer Nr.	K-Wert des ein- gesetzten Polymers	Eingesetzte Menge [g] an Polymer	$\begin{array}{c} \text{R-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{R} = \end{array}$	einge- setzte Menge [g] an Epoxid	Gehalt an $\beta$ -Hydroxyal- kylvinylamin- Einheiten [mol-%]	Reaktions- zeit [min]	K-Wert des Reak- tionspro- dukts
1	1	30	150	C-8	63	52,2	120	45,2
2	1	30	250	C-10	82	23,8	150	44,0
3	1	30	129	Phenyl	50	48,6	100	42,3
4	1	30	130	C-6	16,3	18,4	180	37,5
5	1	30	150	C-6	9,4	10,8	180	35,2
6	1	30	150	C-6	32,7	31,7	180	41,7
7	1	30	120	C-6	32,7	49,2	180	48,0
8	1	30	100	C-6	62,7	101	30	49,1
9	2	86,6	150	C-16	16,3	32,4	180	99,6
10	3	146	247	C-12	51,4	98,6	30	182
11	4	30	183	C-8	194	103	120	37,2
12	5	90	150	C-8	67	34,7	120	96,8
13	6	60	120	C-8	54	38,3	120	75,0

## Patentansprüche

1.  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden der Formel

10



- 15 in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet.

2.  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0,1 Mol-% der NH-Gruppen der Vinylamineinheiten enthaltenden  
20 Polymerisate mit Epoxiden umgesetzt ist.

3.  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10 Mol-% der NH-Gruppen der Vinylamineinheiten enthaltenden  
25 Polymerisate mit Epoxiden umgesetzt sind.

4.  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 95 Mol-% der NH-Gruppen der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeri-  
30 sate mit Epoxiden umgesetzt sind.

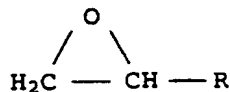
5.  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide 12 bis 20 C-Atome im Molekül enthalten.  
35

6.  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Reaktion eingesetzten Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeri-  
40 sate einen K-Wert von mindestens 10 haben (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C) und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

45

14

7. Verfahren zur Herstellung der  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 0,1 Mol-% der NH-Gruppen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Epoxiden der Formel



in der R = C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet,

bei Temperaturen oberhalb von 70°C umgesetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 8 bis 13 durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide einsetzt, die 12 bis 20 C-Atome im Molekül enthalten.
10. Verwendung der  $\beta$ -Hydroxyalkylvinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6 als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Schutzkolloid zur Herstellung von Alkyldiketendispersionen oder von Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Dispersionen, als Emulgator zur Herstellung von wäßrigen Füllstoffanschlammungen und als Korrosionsinhibitor.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/02251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F8/00 C02F1/56 D21C9/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 778 725 A (H. SERIZAWA) 18 October 1988 see the whole document ---	1-9
A	DE 43 39 193 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 19 May 1994 see claims 1-17 ---	1,10
A	EP 0 223 222 A (W.R. GRACE AB) 27 May 1987 see claims 1-15 ---	1
A	EP 0 071 050 A (BASF AG) 9 February 1983 cited in the application see claims 1-8 -----	1,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1997

Date of mailing of the international search report

05.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/EP 97/02251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4778725 A	18-10-88	JP 62256801 A EP 0294506 A	09-11-87 14-12-88
DE 4339193 A	19-05-94	US 5324787 A JP 6206927 A	28-06-94 26-07-94
EP 223222 A	27-05-87	DE 3541511 A JP 62187719 A US 4895621 A	21-05-87 17-08-87 23-01-90
EP 71050 A	09-02-83	DE 3128478 A DE 3213873 A AU 551448 B AU 8609282 A CA 1175192 A JP 1463320 C JP 58023809 A JP 63009523 B US 4421602 A CA 1183290 A US 4444667 A	03-02-83 27-10-83 01-05-86 27-01-83 25-09-84 28-10-88 12-02-83 29-02-88 20-12-83 26-02-85 24-04-84

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 97/02251

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F8/00 C02F1/56 D21C9/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 778 725 A (H. SERIZAWA) 18. Oktober 1988 siehe das ganze Dokument	1-9
A	DE 43 39 193 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 19. Mai 1994 siehe Ansprüche 1-17	1,10
A	EP 0 223 222 A (W.R. GRACE AB) 27. Mai 1987 siehe Ansprüche 1-15	1
A	EP 0 071 050 A (BASF AG) 9. Februar 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8	1,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 1997

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

05.09.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Permentier, W

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Patentzeichen

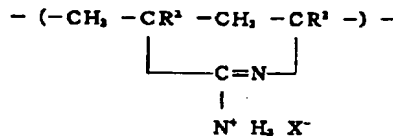
PCT/EP 97/02251

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4778725 A	18-10-88	JP 62256801 A EP 0294506 A	09-11-87 14-12-88
DE 4339193 A	19-05-94	US 5324787 A JP 6206927 A	28-06-94 26-07-94
EP 223222 A	27-05-87	DE 3541511 A JP 62187719 A US 4895621 A	21-05-87 17-08-87 23-01-90
EP 71050 A	09-02-83	DE 3128478 A DE 3213873 A AU 551448 B AU 8609282 A CA 1175192 A JP 1463320 C JP 58023809 A JP 63009523 B US 4421602 A CA 1183290 A US 4444667 A	03-02-83 27-10-83 01-05-86 27-01-83 25-09-84 28-10-88 12-02-83 29-02-88 20-12-83 26-02-85 24-04-84

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08059740  
 PUBLICATION DATE : 05-03-96  
 APPLICATION DATE : 16-08-94  
 APPLICATION NUMBER : 06213267



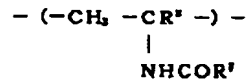
I

APPLICANT : HYMO CORP;

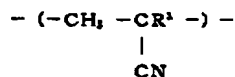
INVENTOR : FUKUSHIMA REIZO;

INT.CL. : C08F 8/48 C08F220/42 C08F226/02

TITLE : PAPER ADDITIVE



II



III

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an additive having extremely improved drainage, paper strength sizing degree and filler yield, by adding a specific ampholytic polymer containing an amidine unit to a filler slurry.

CONSTITUTION: This additive comprises a water-soluble polymer composed of (A) 20-90mol% (preferably 40-80mol%) of a repeating unit of formula I ( $R^1$  and  $R^2$  are each H or methyl;  $X^-$  is an anion), (B) 0-40mol% of a repeating unit of formula II ( $R^3$  is a 1-4C alkyl) and (C) 0-70mol% of a repeating unit of formula III and having 0.1-10dl/g reduced viscosity measured as 0.1g/dl solution in 1N solution of salt at 25°C and is added to a paper raw material slurry. The additive is preferably obtained by hydrolyzing a copolymer composed of N-vinylformamide, acrylonitrile and acrylic acid with an acid.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO